

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. Januar 2004 (08.01.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/002886 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: C01B 21/06,
C01C 1/28, C01B 21/068, C04B 35/589, C01B 21/087,
35/14, C07F 7/10

FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN E.V.
[DE/DE]; Hofgartenstrasse 8, 80539 München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/006853

(72) Erfinder; und

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. Juni 2003 (27.06.2003)

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KOLIOS, Gregorios [DE/DE]; Augustenstr. 122, 70197 Stuttgart (DE). JÄSCHKE, Thomas [DE/DE]; Furtwänglerstrasse 97, 70195 Stuttgart (DE). JANSEN, Martin [DE/DE]; Berghalde 18/1, 71229 Leonberg (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(74) Anwälte: WEICKMANN, Franz, Albert usw.; Weickmann & Weickmann, Postfach 860 820, 81635 München (DE).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,

(30) Angaben zur Priorität:
102 28 990.5 28. Juni 2002 (28.06.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR

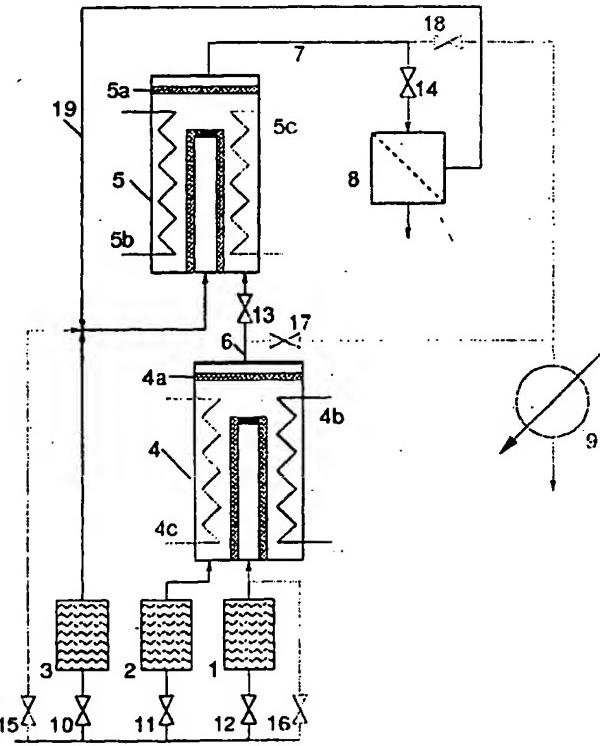
[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: INTEGRATED, CONTINUOUS METHOD FOR THE PRODUCTION OF MOLECULAR SINGLE-COMPONENT PRECURSORS HAVING A NITROGEN BRIDGING FUNCTION

(54) Bezeichnung: INTEGRIERTES, KONTINUIERLICHES VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG MOLEKÜLARER EINKOMPONENTENVORLÄUFER MIT STICKSTOFF-BRÜCKENFUNKTION

(57) Abstract: The invention relates to a method for the regeneration of a reactor and the use of said method for the improved performance of production processes for desired products.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Regeneration eines Reaktors sowie die Anwendung dieses Verfahrens zur verbesserten Durchführung von Herstellungsprozessen für gewünschte Produkte.



WO 2004/002886 A1

BEST AVAILABLE COPY



CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,

Zur Erklärung der Zweiibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Integriertes, kontinuierliches Verfahren zur Herstellung molekularer Einkomponentenvorläufer mit Stickstoff-Brückenfunktion

5

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Regeneration eines Reaktors sowie die Anwendung dieses Verfahrens zur verbesserten Durchführung von Herstellungsprozessen für gewünschte Produkte.

10

- Die Erfindung betrifft insbesondere die Realisierung eines kontinuierlichen Verfahrens für die Herstellung molekularer Vorläufer für nicht-oxidische anorganische Keramiken. Von besonderem Interesse sind Keramiken, welche die Elemente X, Y, N und C umfassen, wobei X und Y beispielsweise die Elemente Si, P, Al, Ti, V, Zr, Ta oder B sein können. Solche Keramiken mit X = Si und Y = R zeichnen sich durch extrem hohe thermische, mechanische und chemische Beständigkeit aus. Voraussetzung für diese vorteilhaften Eigenschaften ist die Realisierung einer regelmäßigen Folge von X-N(-C)-Y Bindungen auf atomarer Skala. Diese Voraussetzung ist realisierbar durch die Synthese und Bereitstellung eines Einkomponentenvorläufers mit Stickstoff-Brückenfunktion, der die oben aufgeführten Elemente enthält. Diese Vorläuferverbindung wird anschließend polymerisiert und dann z.B. durch Pyrolyse zu Formkörpern, Fasern, Folien oder Beschichtungen keramisiert. Durch die Herstellung von nicht-oxidischen Keramiken aus molekularen Vorläufern werden Materialien zugänglich, die sich durch eine hohe Reinheit auszeichnen. Weiterhin wird durch solche Einkomponentenvorläufer eine homogene Verteilung der beteiligten Elemente in der Keramik gewährleistet.
- Ein Verfahren für das Subsystem SiBNC ist in EP 0 502 399 A2 beschrieben: Der erforderliche Einkomponentenvorläufer TADB wird danach in einem zweistufigen Flüssigphasenprozess im Batch-Modus synthetisiert. Ein

- 2 -

technisches Verfahren mit den oben beschriebenen Merkmalen ist von der Bayer AG im Pilotmaßstab realisiert worden.

Ein Durchbruch bei der Herstellung nicht-oxidischer anorganischer Keramiken wurde durch die Entdeckung eines Synthesewegs, ausgehend von flüchtigen Ausgangsstoffen in DE 100 45 428 A 1 erzielt. Damit ist es zum ersten Mal gelungen, Dichlorboryl-methyl-trichlorsilyl-amin (DMTA), den Einkomponentenvorläufer einer SiNCB-Keramik in der Gasphase herzustellen.

10

Während das dort vorgeschlagene Verfahren bereits hervorragende Ergebnisse liefert, sind aus technischer Sicht weitere Verbesserungen wünschenswert:

- 15 1. Die Synthese des Einkomponentenvorläufers gemäß DE 100 45 428 erfolgt in einem zweistufigen Reaktionsprozess, dessen Reaktionsschritte zeitlich sequenziell durchgeführt werden. Das Zwischenprodukt aus dem ersten Reaktionsschritt muss dabei zumeist in einem Lösungsmittel bei tiefen Temperaturen gelagert werden, da es bei Raumtemperatur rasch polymerisieren würde.
- 20 2. Im für die DMTA-Synthese beschriebenen Verfahren fällt in der ersten Reaktionsstufe das Nebenprodukt MeNH_3Cl und in der zweiten Reaktionsstufe das Nebenprodukt $\text{Cl}_3\text{SiNMeH}_2\text{Cl}$ als Feststoff an. Wünschenswert wäre es, nun die Akkumulation dieser Substanzen im Prozess zu unterbinden. Bei einer technischen Realisierung des Verfahrens gemäß DE 100 45 428 A1 mittels einer Batch oder Semibatch-Fahrweise mit regelmäßiger Ausschleusung der Nebenprodukte aus dem Reaktionsvolumen können Sauerstoff und Feuchtigkeit aus der Umgebungsluft den Reaktionsraum kontaminieren, wodurch die Produktqualität gravierend beeinträchtigt würde. Dies
- 25
- 30

- 3 -

würde eine aufwendige Spülung der gesamten Anlage vor jedem Produktionsvorgang erforderlich machen.

3. Bisher sind große Überschüsse wertvoller Einsatzstoffe erforderlich,
5 deren Kosten die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens beeinträchtigen.
Wünschenswert wäre es, den erforderlichen Überschuss zu minimieren, bzw. die überschüssigen Einsatzstoffe in den Prozess zurück zu
führen.
- 10 Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war deshalb die Bereitstellung eines leistungsfähigen und für die gesamte einleitend spezifizierte Stoffklasse anwendbaren Verfahrens, welches insbesondere folgende Aspekte erfüllen sollte:
- 15 - Das Verfahren sollte kontinuierlich oder quasi-kontinuierlich durchführbar sein, ohne den Reaktionsraum mit der Umgebungsluft in Kontakt zu bringen.
- 20 - Die Produktausbeute soll optimiert werden, indem der stöchiometrische Überschuss von Einsatzstoffen minimiert und die Selektivität der Produktabtrennung maximiert wird.
- 25 - Überschüssige Einsatzstoffe und wertvolle Zwischenprodukte sollen in den Prozess zurückgeführt werden können.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch die Verfahren, wie sie in den Ansprüchen angegeben sind.

- 25 Die Erfindung betrifft insbesondere eine temperaturgetriebene zyklische Fahrweise in einer Schaltung von Strömungsapparaten. Die Erfindung stützt sich auf die Beobachtung, dass sich die bei einer Reaktion, insbesondere in den zwei Reaktionsstufen gebildeten Ammoniumsalze bei moderaten Temperaturen bereits bei (< 200°C) zu flüchtigen Substanzen zersetzen. Daraus wurde ein eleganter Ansatz abgeleitet, diese Substanzen rein thermisch aus dem Reaktionsvolumen auszutreiben.

- 4 -

Die Erfindung betrifft deshalb in einem ersten Aspekt ein Verfahren zur Regeneration eines Reaktors, wobei man in dem Reaktor als Nebenprodukt gebildete Ammoniumsalze bei Temperaturen von ≥ 150 °C, insbesondere ≥ 180 °C und mehr bevorzugt bei ≥ 200 °C und bis zu 1000 °C, bevorzugt 5 bis zu 600 °C, mehr bevorzugt bis zu 400 °C und am meisten bevorzugt bis zu 300 °C in die Gasphase überführt. Überraschenderweise wurde festgestellt, dass die bei vielen Reaktionen, insbesondere bei Reaktionen zur Herstellung von Einkomponentenvorläufern nicht-oxidischer Keramiken gebildeten Ammoniumsalze bei diesen Temperaturen sublimierbar sind und somit 10 in die Gasphase überführt werden können. Diese Ammoniumsalze, die normalerweise bei der Produktion der gewünschten Stoffe ausfallen und sich im Reaktor akkumulieren, können somit auf einfache Weise gasförmig aus dem Reaktor ausgetrieben werden, ohne dass ein Öffnen des Reaktors zur mechanischen Entfernung von festen Substanzen erforderlich wäre.

15

Der erfindungsgemäße Regenerationsschritt kann insbesondere im Verfahren zur Herstellung eines gewünschten Produkts zum Einsatz kommen, bei denen Ammoniumsalz als Nebenprodukt gebildet wird. Während es bisher bei solchen Verfahren notwendig war, das feste Ammoniumsalz zu entfernen, können durch den hierin offenbarten thermischen Regenerationsschritt 20 auf einfache Weise die unerwünschte Nebenprodukte aus dem Reaktor entfernt und gegebenenfalls abgetrennt werden.

Der erfindungsgemäße Regenerationsschritt wird besonders bevorzugt in 25 einem Verfahren zur Herstellung von Einkomponentenvorläufern nicht-oxidischer Keramiken, welche eine Stickstoff-Brückenfunktion aufweisen, eingesetzt. Dabei erfolgt die Synthese des Einkomponentenvorläufers in einem zweistufigen Reaktionsprozess in der Gasphase. Die Synthesephase und die Regenerationsphase, also die Ausschleusung schwer flüchtiger 30 Nebenprodukte durch thermische Behandlung des Reaktors folgen bevorzugt zyklisch aufeinander, wobei ein Zyklus aus einer Produktionsphase und einer Regenerationsphase besteht. Die Produktionsphasen und Regene-

- 5 -

rationsphasen können gleich oder unterschiedlich lang sein und umfassen im Allgemeinen eine Zeitspanne von 10 Sekunden bis 24 Stunden, insbesondere 1 Minute bis 10 Stunden. Die Umschaltung zwischen der Produktionsphase und der Regenerationsphase kann zeitgesteuert oder zu 5 standsgesteuert, vorteilhafterweise durch den Gesamtdruckabfall in den Reaktionsstufen in Intervallen zwischen 10 Sekunden und 24 Stunden stattfinden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann insbesondere zur Herstellung von 10 Verbindungen eingesetzt werden, welche das Strukturmerkmal X-N-Y und insbesondere das Strukturmerkmal X-N(-C)-Y aufweisen, worin X und Y jeweils unabhängig Si, P, Al, Ti, V, Zr, Ta, B, Ga oder In sein können. Besonders bevorzugt wird es zur Herstellung einer Verbindung eingesetzt, die die Formel (I)

15 $R_xHal_{3-x}Si-NR^1-BR_yHal_{2-y}$,
worin Hal jeweils unabhängig Cl, Br oder I bedeutet,
R jeweils unabhängig einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen oder Wasserstoff darstellt,
R¹ einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen oder Wasserstoff
20 darstellt,
x 0; 1 oder 2 ist und
y 0 oder 1 ist.

Die gewünschten Produkte werden bevorzugt in einem zweitstufen Prozess 25 hergestellt. Die Verbindungen gemäß Formel (I) werden beispielsweise hergestellt, indem eine Amin-Komponente R¹NH₂ nacheinander mit einer Silankomponente SiHal_{4-x}R_x und einer Boran-Komponente BHal_{3-y}R_y in beliebiger Reihenfolge umgesetzt wird.

30 Bevorzugt wird im ersten Schritt die Silankomponente in der Gasphase mit der Amin-Komponente kontinuierlich oder in Portionen, mit oder ohne Trägergas, umgesetzt. Das gebildete Zwischenprodukt wird wiederum

- 6 -

bevorzugt im zweiten Schritt mit der Boran-Komponente in kondensierter Phase, in einem inerten Lösungsmittel oder bevorzugt in der Gasphase weiter umgesetzt.

- 5 Auf diesem Reaktionsweg kann unter anderem die Verbindung Dichlorboryl-methyl-trichlorsilyl-amin $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{BCl}_2$ (DMTA) in reiner Form hergestellt werden. Dabei werden zunächst Tetrachlorsilan und Methylamin in der Gasphase zur Reaktion gebracht. Als Zwischenprodukt entsteht Methyl-trichlorsilyl-amin, welches in kondensierter Form oder vorzugsweise 10 in der Gasphase mit Trichlorboran umgesetzt wird.

In der Formel (I) können der Rest R und R¹ jeweils unabhängig einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, vorzugsweise mit 1 bis 10 C-Atomen bedeuten. Ein Kohlenwasserstoffrest ist ein Rest, der aus den 15 Elementen Kohlenstoff und Wasserstoff gebildet ist. Erfindungsgemäß kann der Kohlenwasserstoffrest verzweigt oder unverzweigt, gesättigt oder ungesättigt sein. Der Kohlenwasserstoffrest kann auch aromatische Gruppen enthalten, die wiederum mit Kohlenwasserstoffresten substituiert sein können. Beispiele für bevorzugte Kohlenwasserstoffreste sind z.B. unverzweigte gesättigte Kohlenwasserstoffreste, wie etwa C₁ bis C₂₀-Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl und n-Decyl. Bei den Resten R kann es sich aber auch um verzweigte gesättigte Kohlenwasserstoffe, insbesondere verzweigte C₃ bis 20 C₂₀-Alkyle handeln, wie etwa i-Propyl, i-Butyl, t-Butyl sowie weitere verzweigte Alkylreste. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst der Rest R eine oder mehrere olefinisch ungesättigte Gruppen. Beispiele für solche Reste sind Vinyl, Allyl, Butenyl, Pentenyl, Hexenyl, Heptenyl, Octenyl, Nonenyl, Decenyl, Butadienyl, Pentadienyl, Hexadienyl, Heptadienyl, Octadienyl, Nonadeinyl und Decadienyl. Der Rest R kann auch 25 eine Alkingruppe, also eine C=C-Bindung enthalten. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält mindestes ein Rest R und bevorzugt alle Reste R eine aromatische Gruppe, insbesondere eine aromatische 30

- 7 -

- Gruppe mit 5 bis 10 C-Atomen, insbesondere 5 oder 6 C-Atomen, wie etwa eine Phenylgruppe oder eine mit einem Kohlenwasserstoff, insbesondere einem C₁-C₁₀-Kohlenwasserstoff, substituierte aromatische Gruppe, insbesondere Phenylgruppe, wie etwa Methylphenyl, Dimethylphenyl,
- 5 Trimethylphenyl, Ethylphenyl oder Propylphenyl. Einschließlich der Substituenten umfasst der aromatische Rest bevorzugt von 5 bis 20, insbesondere bis 10 C-Atome. Die Kohlenwasserstoffreste R sowie R¹ können dabei jeweils unabhängig voneinander variiert werden.
- 10 Besonders bevorzugt umfasst mindestens ein Rest R oder/und R¹ und insbesondere alle Reste R und/oder R¹ eine C₁ bis C₂₀-Alkylgruppe insbesondere eine C₁-C₆-Alkylgruppe, eine Phenylgruppe, eine Vinylgruppe oder eine Allylgruppe oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 3 C-Atomen, insbesondere Methyl, Ethyl oder Propyl und am meisten bevorzugt Methyl.
- 15 Der Rest Hal steht für ein Halogenatom und bedeutet insbesondere Cl, Br oder I, wobei es bevorzugt ist, dass mindestens ein Rest Hal und bevorzugt alle Reste Hal Cl bedeuten.
- 20 Gemäß der Erfindung ist ein Zyklus in zwei Phasen unterteilt: In der ersten Phase, die hierin auch als Synthesephase oder als Produktionsphase bezeichnet wird, wird das gewünschte Produkt, z.B. ein Einkomponentenvorläufer synthetisiert und in reiner Form isoliert. Überschüssige Einsatzstoffe werden in den Syntheseprozess zurückgeführt. In der zweiten Phase des
- 25 Zyklus, die hierin als Regenerationsphase bezeichnet wird, werden die in der ersten und in der zweiten Reaktionsstufe gebildeten Ammoniumsalze thermisch zersetzt aus dem Reaktionsvolumen ausgeschleust. Wertvolle Komponenten können vollständig oder teilweise isoliert und in den Syntheseprozess zurückgeführt werden.
- 30

- 8 -

Die Umschaltung zwischen der Produktionsphase und Regenerationsphase kann von außen vorgegeben werden oder vorteilhafterweise durch den Gesamtdruckabfall in den Reaktionsstufen gesteuert werden.

- 5 Erfindungsgemäß bevorzugt werden während der Produktionsphase bei der Reaktion in fester Form anfallende Reaktionsprodukte durch poröse Filter, insbesondere in beiden Reaktionsstufen, im Reaktionsvolumen zurückgehalten, während gasförmige Komponenten des Reaktionsgemisches weitergeleitet werden. Die Weiterleitung kann beispielsweise durch erzwungene
10 Konvektion erfolgen.

Die festen Nebenprodukte, die in den Reaktionsvolumina zurückgehalten werden, werden während der Regenerationsphase thermisch in die Gasphase überführt, beispielsweise durch Sublimation, Verdampfung oder thermische Zersetzung und können dann gasförmig ohne Probleme aus dem Reaktionsvolumen ausgeschleust werden. Die Ausschleusung der Ammoniumsalze kann unverdünnt oder in einem inerten Trägergasstrom erfolgen.

- 20 Der Wechsel zwischen Produktionsphase und Regenerationsphase kann auch durch einen Temperaturwechsel des zur Thermostatisierung der Reaktoren vorgesehenen Wärmeträgers erzielt werden. Zur Wärmeregulierung der Reaktionsstufen ist es möglich, gleiche oder unterschiedliche Wärmeträger in den Reaktionsstufen und während der Produktions-
25 bzw. Regenerationsphase zu verwenden.

In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung wird eine quasi-kontinuierliche Produktion des Produkts, beispielsweise von DMTA realisiert. Hierzu werden für die zweistufige (oder mehrstufige) Reaktion jeweils zwei Vorrichtungen pro Reaktionsstufe eingesetzt, wovon jeweils eine Vorrichtung im Produktionsmodus und die andere Vorrichtung im Regenerationsmodus betrieben wird. Durch entsprechende Umschaltung

- 9 -

befindet sich immer eine der Stufen im Produktionsmodus und eine der Stufen im Regenerationsmodus, sodass eine kontinuierliche Produktion und gleichzeitig eine Regeneration erzielt wird.

- 5 Das gewünschte Zielprodukt wird vorteilhafterweise von den übrigen Komponenten des aus dem letzten Reaktor gewonnenen Reaktionsgemisches isoliert, beispielsweise durch Kristallisation, Kondensation oder durch die Verwendung von Lösungsmitteln, wie etwa Hexan. Es ist aber möglich für die Isolation des Zielprodukts kein Lösungsmittel einzusetzen. Die 10 Isolierung des Zielprodukts erfolgt vorzugsweise kontinuierlich.

Die erfindungsgemäße Vorgehensweise, insbesondere die Überführung von festen Nebenprodukten in die Gasphase erlaubt es, unerwünschte Nebenprodukte abzutrennen und zudem darin enthaltene wertvolle Einsatzstoffe 15 oder Zwischenprodukte nach der Trennstufe zur Abtrennung des gewünschten Produkts bzw. der unerwünschten Nebenprodukte in den Prozess zurückzuführen. Nicht umgesetzte Einsatzstoffe werden vorteilhafterweise als Einsatzstrom in die zweite Reaktionsstufe eingespeist.

- 20 Als Edukte für die erste Reaktionsstufe werden vorteilhafterweise MeNH_2 und mindestens eine der Verbindungen SiCl_4 , BCl_3 , PCl_3 , PCl_5 , AlCl_3 , GaCl_3 , InCl_3 , TiCl_4 , VCl_3 , VCl_4 , ZrCl_4 oder TaCl_5 eingesetzt. Als Edukte für die zweite Reaktionsstufe werden vorteilhafterweise das Zwischenprodukt aus 25 der ersten Reaktionsstufe und mindestens eine der Verbindungen SiCl_4 , BCl_3 , PCl_3 , PCl_5 , AlCl_3 , GaCl_3 , InCl_3 , TiCl_4 , VCl_3 , VCl_4 , ZrCl_4 oder TaCl_5 eingesetzt. Zusätzlich können recycelte Einsatzstoffe oder Zwischenprodukte eingesetzt werden.

Der Zyklus aus Produktionsphase und Regenerationsphase wird bei den 30 erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt mindestens einmal, insbesondere mindestens zweimal und besonders bevorzugt mindestens fünfmal durchgeführt.

- 10 -

Die Erfindung wird durch die beigefügten Figuren 1 bis 4 und die nachfolgenden Beispiele weiter erläutert.

5 Figur 1 zeigt schematisch die Produktionsphase in einem zweistufigen
Verfahren.

Figur 2 zeigt schematisch die Regenerationsphase in einem zweistufigen Verfahren.

10 Die Figuren 3 und 4 veranschaulichen Isolierungsstufen zur
Gewinnung des reinen Endprodukts und
zur Gewinnung recyclisierbarer Verfah-
rensströme.

15 Beispiel 1: Synthese von DMTA

Fig. 1 zeigt das Verfahrensfließbild gemäß einer Ausführungsform der Erfindung während der ersten Phase des Zyklus, die im Folgenden als Produktionsphase bezeichnet wird.

20 Während der Produktionsphase sind die Absperrarmaturen 10, 11, 12, 13,
14 geöffnet und die Absperrarmaturen 15, 16, 17, 18 geschlossen.

MeNH₂ wird aus dem thermostatisierten Vorlagebehälter 1 und SiCl₄ aus dem thermostatisierten Vorlagebehälter 2 entweder rein oder in einem
25 inerten Trägergasstrom, beispielsweise N₂, He, Ar, CO₂ in den Reaktor 4 dosiert. Die Reaktortemperatur wird mit Hilfe eines externen Wärmeträgers
4b auf einer Temperatur zwischen -60 °C und +60 °C geregelt. Der
Gesamtdruck im Reaktor 4 beträgt zwischen 1 mbar und 5 bar, die Ver-
weilzeit der Reaktionsmischung beträgt zwischen 0.1 s und 10 s.
30 Die Einsatzstoffe werden beide gemeinsam punktweise oder beide örtlich
verteilt oder einer punktweise und einer örtlich verteilt in den Reaktor der
ersten Reaktionsstufe 4 eingeleitet. Während der Produktionsphase werden

- 11 -

bevorzugt ausgeprägte axiale Konzentrationsprofile in der Gasphase in den Reaktionsstufen eingestellt. Durch die Art der Dosierung und der Strömungsführung wird im gesamten Reaktionsraum ein stöchiometrischer Überschuss von SiCl₄ gegenüber MeNH₂ von mindestens 2:1 gewährleistet.

- 5 Die Umsetzung findet in der Gasphase statt und die unter der eingestellten Reaktionstemperatur gasförmigen Komponenten der Reaktionsmischung werden durch einen integrierten Filter 4a abgezogen, während das in fester Form vorliegende Amoniumsalz in der Reaktionskammer zurückgehalten wird.

10

- Die flüchtigen Komponenten der Reaktionsmischung aus dem Reaktor 4 werden in der zwischen -60 °C und + 60 °C thermostatisierten Leitung 6 in den Reaktor 5 geführt. Zusätzlich wird BCl₃ aus dem Vorlagebehälter 3 entweder rein oder in einem inerten Trägergasstrom, beispielsweise N₂, He, Ar, CO₂ in den Reaktor 5 zugeführt. Die Reaktionspartner werden beide gemeinsam punktweise oder beide örtlich verteilt oder einer punktweise und einer örtlich verteilt in den Reaktor eingeleitet. Durch die Art der Dosierung und der Strömungsführung wird im gesamten Reaktionsraum ein stöchiometrischer Überschuss von BCl₃ gegenüber Cl₃Si-NMeH von mindestens 2:1 gewährleistet. Die Reaktortemperatur wird mit Hilfe eines externen Wärmeträgers 5b konstant zwischen -60 °C und + 120 °C gehalten. Der Gesamtdruck im Reaktor 5 beträgt zwischen 1 mbar und 5 bar, die Verweilzeit der Reaktionsmischung beträgt zwischen 0.1 s und 10 s. Die Reaktortemperatur ist so gewählt, dass die Umsetzung zu DMTA spontan abläuft. Die bei der Reaktionstemperatur fluiden Komponenten der Reaktionsmischung werden durch den integrierten Filter 5a aus dem Reaktor 5 abgezogen und die festen Reaktionprodukte im Reaktor zurückgehalten. Die Reaktionsmischung, die aus dem Reaktor 5 abgezogen wird, enthält das Zielprodukt DMTA, überschüssiges BCl₃, eventuell das inerte Trägergas und eventuell überschüssiges SiCl₄, sowie Spuren des nicht umgesetzten MeNH₂. Die Reaktionsmischung wird in einer thermostatisierten Leitung 7, die auf einer Temperatur zwischen -60 °C und 120 °C thermostasiert ist,

- 12 -

in die Trennstufe 8 geleitet. Die Trennstufe zur Gewinnung des reinen DMTA wird weiter unten detailliert beschrieben.

Nach Ablauf einer Dauer zwischen 10 s und 24 h wird zeitgesteuert oder
5 zustandsgesteuert die zweite Phase des Verfahrens aktiviert. Eine ge-
eignete Steuergröße ist beispielsweise die Druckdifferenz zwischen Reak-
toreintritt und Reaktoraustritt. Fig. 2 zeigt das Verfahrensfließbild gemäß
der Erfindung während der zweiten Phase des Zyklus, die als Regenera-
tionsphase bezeichnet wird. Während der Regenerationsphase werden die
10 Absperrarmaturen 10, 11, 12, 13, 14 geschlossen und die Absperrarmatu-
ren 15, 16, 17, 18 geöffnet. Dadurch werden die Vorlagen für die Einsatz-
stoffe SiCl_4 , MeNH_2 und BCl_3 abgeklemmt. Reines Inertgas strömt damit
durch die Reaktoren. Gleichzeitig werden die Temperaturen der Wärmeträ-
germedien zur Thermostatisierung der Reaktionsstufen 4 und 5 umgeschal-
15 tet.

Für die Thermostatisierung der Reaktionsstufen 4 und 5 kann entweder ein-
und derselbe Wärmeträger oder es können unterschiedliche Wärmeträger
eingesetzt werden.

20 Während der Regenerationsphase werden die Temperaturen der Reaktoren
4 und 5 auf Werte oberhalb der Sublimationstemperaturen der während der
Produktionsphase entstandenen Ammoniumsalze eingeregelt. Dafür sind
Temperaturen zwischen 150 °C und 600 °C, insbesondere zwischen 200
25 °C und 400 °C erforderlich. Das inerte Trägergas treibt die flüchtigen
Sublimationsprodukte aus den Reaktoren und regeneriert sie dadurch von
der Salzbeladung, die sich während der Produktionsphase akkumuliert hat.
Alternativ zur Verwendung eines Träergases können die Sublimations-
produkte auch mit Hilfe einer Vakuumpumpe abgesaugt werden.

30 Die ausgeschleusten Ammoniumsalze werden im Kondensator 9 durch Ab-
kühlung rekombiniert und in einem Auffanggefäß gespeichert.

- 13 -

Nach Ablauf einer Dauer zwischen 10 s und 24 h wird entweder zeitgesteuert oder zustandgesteuert wieder die Produktionsphase aktiviert, die oben beschrieben ist.

- 5 Das Verfahren wird fortwährend geführt durch periodische Umschaltung zwischen der Produktionsphase und der Regenerationsphase.

- Für eine kontinuierliche DMTA Herstellung ist eine Parallelschaltung von je zwei Reaktoren für die erste und für die zweite Reaktionsstufe erforderlich.
- 10 Je ein Reaktor in der ersten und in der zweiten Reaktionsstufe werden im Produktionsmodus und je ein Reaktor in der ersten und in der zweiten Reaktionsstufe im Regenerationsmodus betrieben.

Beispiel 2: Isolierung von DMTA

- 15 Für die Gewinnung des Zielprodukts DMTA aus der Reaktionsmischung sind verschiedene Trennverfahren einsetzbar. Die Trennstufe 8 ist am Ablauf der zweiten Reaktionsstufe angeschlossen. Nachfolgend werden die im Rahmen der Erfindung entwickelten Alternativen beschrieben.

- 20 Produktabtrennung, Variante 1.

Fig. 3 zeigt das Schema der hier beschriebenen Trennstufe.

- 25 Das gasförmige Reaktionsgemisch mit der aus der Reaktionsstufe 5 resultierenden Zusammensetzung wird in einen Kondensator 21 eingeleitet. Dort werden die kondensierbaren Komponenten des Reaktionsprodukts vom eventuell verwendeten Trägergas abgetrennt. Der Kondensator wird indirekt (22) oder direkt (23) mit Hilfe eines Lösungsmittels, typischerweise Hexans, auf eine Temperatur zwischen -30 °C und +7 °C gekühlt. Das benötigte Lösungsmittel wird aus einem Vorlagebehälter 24 mit Hilfe einer Pumpe 25 umgewälzt. Durch die Kreisführung des Lösungsmittels steigt die

- 14 -

DMTA Konzentration im Vorlagebehälter bis knapp unterhalb der Sättigung an. Das mit dem Reaktionsprodukt zusätzlich eingeleitete DMTA führt deshalb zur Übersättigung und fällt in kristalliner Form aus. Die Suspension wird im Filter 26 abfiltriert, sodass das DMTA als Filterrückstand 27 von den anderen Komponenten des Reaktionsgemisches abgetrennt wird. Das kristalline DMTA kann mit Hilfe einer Zellradpumpe 28 aus dem Prozess ausgeschleust und entweder direkt zur Polymerisation geleitet oder zwischengelagert werden. SiCl₄, BCl₃ und MeNH₂, die ebenfalls im Produktstrom der Reaktionsstufe enthalten sein können, sind ebenfalls in Hexan löslich und werden in den Vorlagebehälter transportiert. Durch Erwärmung eines zweiten Teilstroms 29, der kontinuierlich zwischen dem Vorlagebehälter 24 und dem Phasenabscheider 30 geführt wird, können SiCl₄, BCl₃ und MeNH₂, die wesentlich flüchtiger als das Lösungsmittel Hexan sind, aus dem Prozess ausgeschleust werden. Dafür muss die Temperatur im Phasenabscheider 30 zwischen +10 °C und 40 °C betragen. Da der ausgeschleuste Strom 31 typischerweise ca. 80 - 95 % BCl₃, ca. 4-20% SiCl₄ sowie eventuell Spuren von MeNH₂ und Hexan enthält, kann er ohne Nachbehandlung sinnvoll in die Reaktionsstufe 5 zurückgeführt werden.

20 Produkttrennung, Variante 2.

Die hier beschriebene Variante zur Produktabtrennung benötigt kein Lösungsmittel. Das gasförmige Reaktionsgemisch mit der aus der Reaktionsstufe 5 resultierenden Zusammensetzung wird in einen Wärmeübertrager 32 eingeleitet. Die Temperatur wird mit Hilfe eines Wärmeträgers auf Werte zwischen 8 °C und 50 °C eingestellt, sodass DMTA flüssig anfällt und die Partialdrücke der Komponenten SiCl₄, BCl₃ und MeNH₂ niedriger als ihr Sättigungsdampfdruck bleiben. Damit werden SiCl₄, BCl₃ und MeNH₂ sowie das eventuell vorhandene Trägergas vom kondensierten DMTA im Phasenabscheider 33 abgetrennt. Das flüssige DMTA 34 kann entweder direkt zur Polymerisation geleitet oder zwischengelagert werden. Das ausgeschleuste Gas 35 enthält die Komponenten BCl₃ und SiCl₄ im Volumenverhältnis von 5:1 bis 20:1 sowie Spuren MeNH₂ sowie dampfförmiges DMTA (< 1000

- 15 -

ppm) eventuell verdünnt in einem inerten Trägergasstrom. Dieses Gas kann ohne Nachbehandlung sinnvoll in die Reaktionsstufe 5 zurückgeführt werden.

Ansprüche

1. Verfahren zur Regeneration eines Reaktors,
5 dadurch gekennzeichnet,
dass man in dem Reaktor als Nebenprodukt gebildete Ammoniumsalze
bei Temperaturen von $\geq 150^{\circ}\text{C}$ in die Gasphase überführt und
gasförmig aus dem Reaktor entnimmt.
- 10 2. Verfahren zur Herstellung eines Produkts, bei welchem Ammoniumsalz
als Nebenprodukt gebildet wird,
dadurch gekennzeichnet,
dass man einen Regenerationsschritt durchführt, bei dem als Neben-
produkt gebildete Ammoniumsalze bei Temperaturen von $\geq 150^{\circ}\text{C}$ in
15 die Gasphase überführt werden.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass man die in die Gasphasen überführten Ammoniumsalze abtrennt.
- 25 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass es sich bei dem Produkt um einen Einkomponentenvorläufer
nicht-oxidischer Keramiken handelt.
- 30 5. Verfahren nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass es sich bei dem Produkt um eine Verbindung handelt, welche
das Strukturmerkmal X-N-Y aufweist, worin X und Y jeweils unab-
hängig Si, P, Al, Ti, V, Zr, B, Ga oder/und In sein können.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5,

- 17 -

dadurch gekennzeichnet,

dass die Verbindung die Formel (I)



worin Hal jeweils unabhängig Cl, Br oder I bedeutet,

5 R jeweils unabhängig einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen oder Wasserstoff darstellt,

R¹ einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen oder Wasserstoff darstellt,

x 0,1 oder 2 ist und

10 y 0 oder 1 ist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4,

dadurch gekennzeichnet,

15 dass die Synthese des Produkts, insbesondere eines Einkomponentenvorläufers, in einem zweistufigen Reaktionsprozess, insbesondere in der Gasphase erfolgt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 7,

dadurch gekennzeichnet,

20 dass das Verfahren die Schritte

(i) Synthese eines Produkts, insbesondere eines Einkomponentenvorläufers nicht-oxidischer Keramiken mit Stickstoff-Brückenfunktion in einer zweistufigen Umsetzung, insbesondere in der Gasphase und

25 (ii) Regeneration des Reaktors durch Erwärmung auf Temperaturen von ≥ 150 °C umfasst.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 8,

dadurch gekennzeichnet,

30 dass die Synthesephase und die Regenerationsphase abwechselnd mehrmals durchgeführt werden und insbesondere cyclisch nacheinander durchgeführt werden.

- 18 -

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Umschaltung zwischen der Synthesephase und der Regenerationsphase durch den Gesamtdruckabfall in den Reaktionsstufen
5 gesteuert wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 10,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Wechsel zwischen Produktionsphase und Regenerations-
10 phase durch einen Temperaturwechsel gesteuert wird.
12. Quasi-kontinuierliches Verfahren zur Herstellung eines Produkts, bei
dem als Nebenprodukt ein Ammoniumsalz gebildet wird und die Her-
stellung in einer zweistufigen Umsetzung erfolgt,
15 dadurch gekennzeichnet,
dass man jeweils zwei Vorrichtungen pro Reaktionsstufe einsetzt,
wovon jeweils eine im Produktionsmodus und die andere im Regene-
rationsmodus, d.h. bei Temperaturen von $\geq 150^{\circ}\text{C}$ betrieben wird.
- 20 13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Produkt von den restlichen Komponenten des Reaktions-
gemisches isoliert wird, insbesondere durch Kristallisation, Konden-
sation oder/und die Verwendung eines Lösungsmittels.
- 25 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 13,
dadurch gekennzeichnet,
dass nicht umgesetzte Einsatzstoffe recycelt werden.
- 30 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14,
dadurch gekennzeichnet,

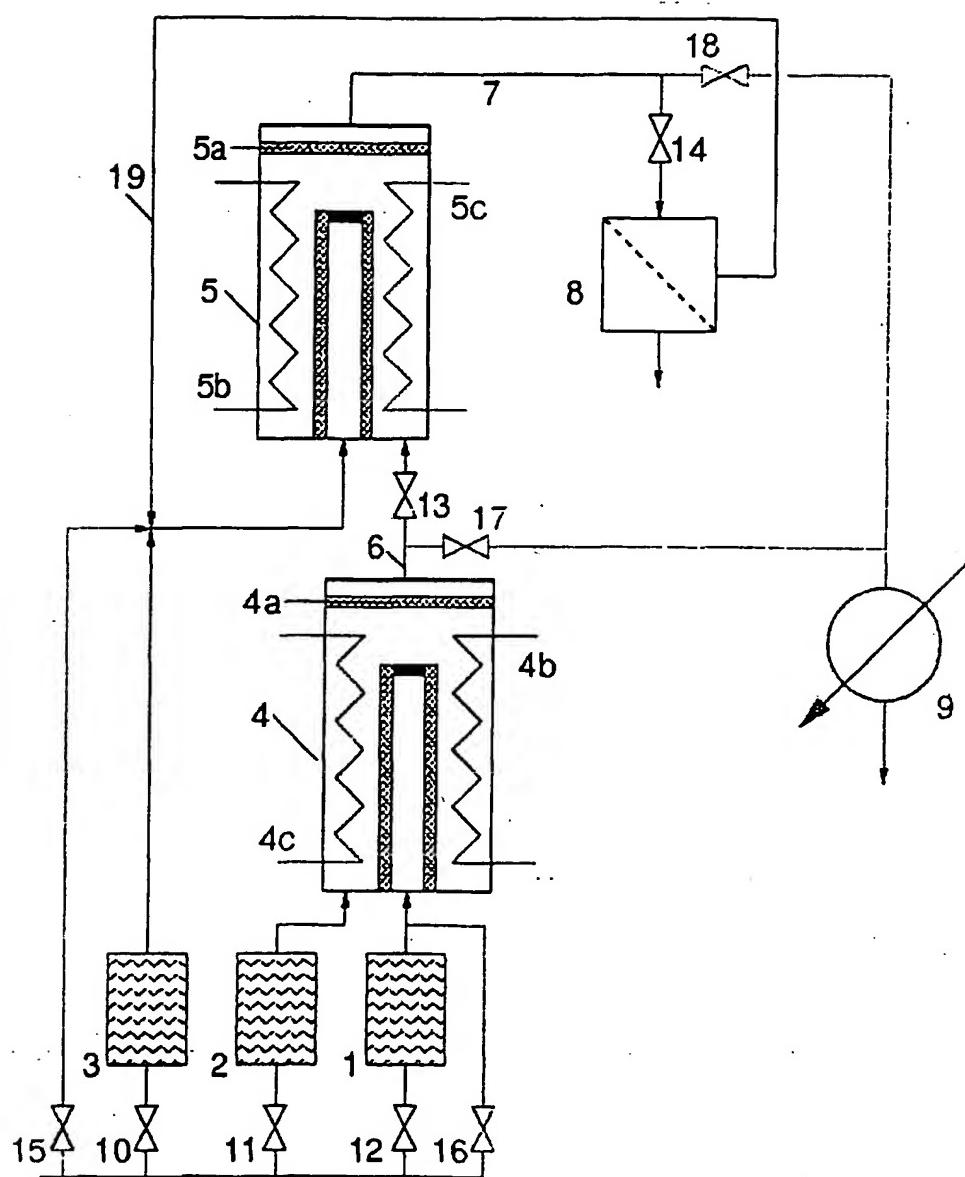
- 19 -

dass man als Edukte für die erste Reaktionsstufe MeNH_2 und mindestens eine der Verbindungen SiCl_4 , BCl_3 , PCl_3 , PCl_5 , AlCl_3 , GaCl_3 , InCl_3 , TiCl_4 , VCl_3 , VCl_4 , ZrCl_4 oder TaCl_5 einsetzt.

- 5 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass man als Edukte der zweiten Reaktionsstufe das Zwischenprodukt aus der ersten Reaktionsstufe und mindestens eine der Verbindungen SiCl_4 , BCl_3 , PCl_3 , PCl_5 , AlCl_3 , GaCl_3 , InCl_3 , TiCl_4 , VCl_3 ,
10 VCl_4 , ZrCl_4 oder TaCl_5 einsetzt.

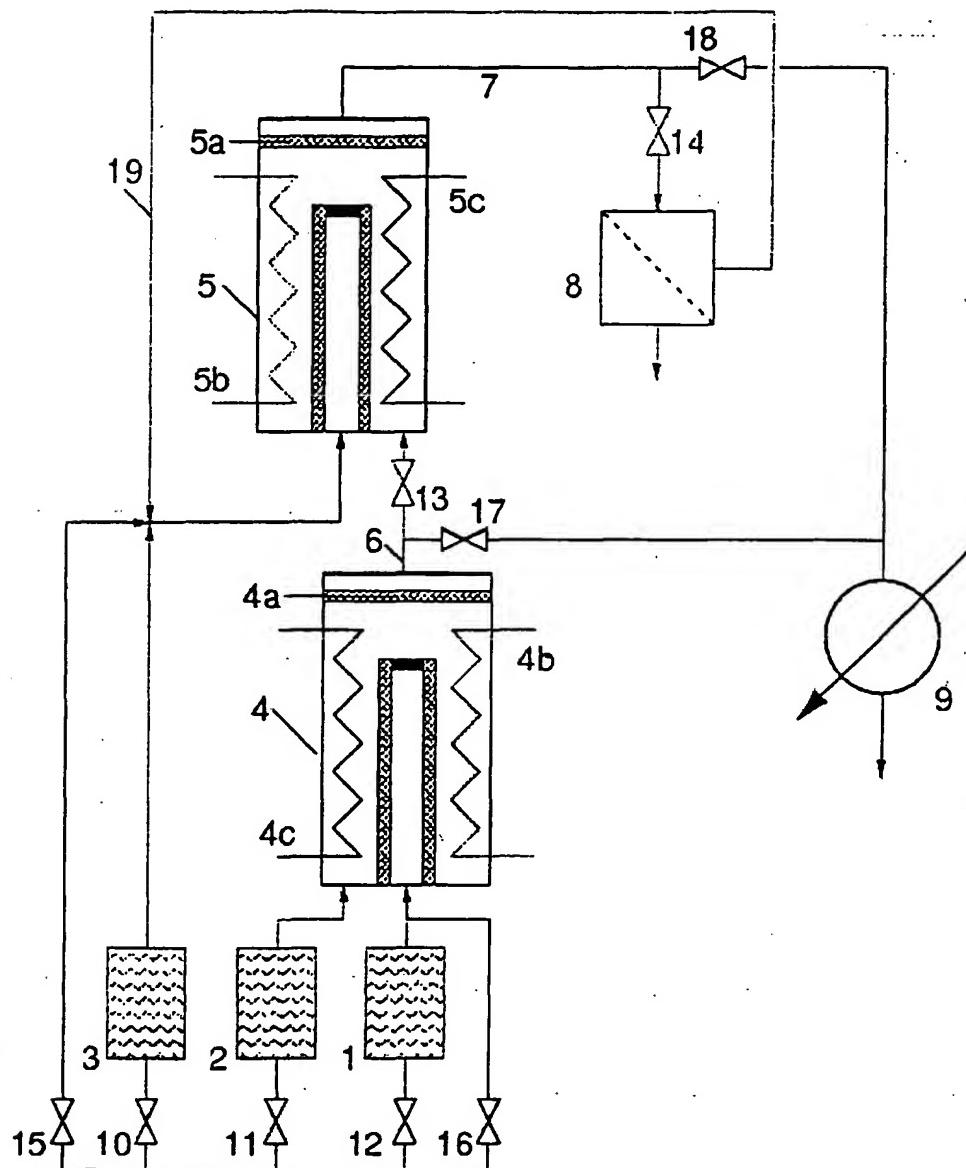
1/3

Figur 1



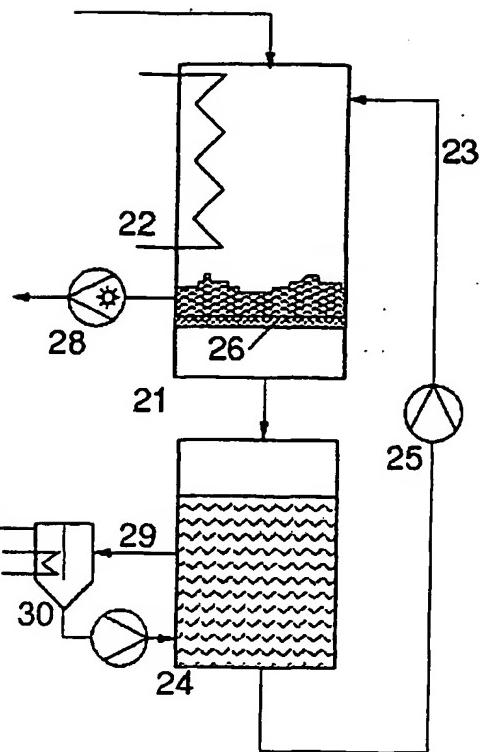
2/3

Figur 2

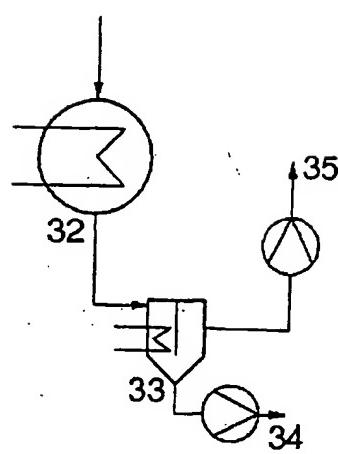


3/3

Figur 3



Figur 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/06853

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER				
IPC 7	C01B21/06	C01C1/28	C01B21/068	C04B35/589 C01B21/087
	C01B35/14	C07F7/10		

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C01B C01C C04B C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 100 45 428 A (MAX PLANCK GESELLSCHAFT) 28 March 2002 (2002-03-28) cited in the application the whole document ---	2-16
A	DE 198 17 680 A (BAYER AG) 28 October 1999 (1999-10-28) ---	
X	EP 0 636 704 A (APPLIED MATERIALS INC) 1 February 1995 (1995-02-01) the whole document ---	1-3
X	US 2001/000146 A1 (TAMARU TSUYOSHI ET AL) 5 April 2001 (2001-04-05) the whole document ---	1
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

27 November 2003

12/12/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zalm, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/06853

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 107 198 A (LIN WEI-FARN ET AL) 22 August 2000 (2000-08-22) the whole document ----	1
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199424 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E33, AN 1994-196873 XP002263014 & JP 06 135715 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP), 17 May 1994 (1994-05-17) abstract -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/06853

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
DE 10045428	A	28-03-2002	DE AU WO EP	10045428 A1 9186501 A 0222522 A2 1324961 A2	28-03-2002 26-03-2002 21-03-2002 09-07-2003
DE 19817680	A	28-10-1999	DE	19817680 A1	28-10-1999
EP 0636704	A	01-02-1995	DE DE EP JP US	69421463 D1 69421463 T2 0636704 A1 7153707 A 5482739 A	09-12-1999 10-02-2000 01-02-1995 16-06-1995 09-01-1996
US 2001000146	A1	05-04-2001		NONE	
US 6107198	A	22-08-2000		NONE	
JP 6135715	A	17-05-1994		NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/06853

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES				
IPK 7	C01B21/06	C01C1/28	C01B21/068	C04B35/589 C01B21/087
	C01B35/14	C07F7/10		

Nach der internationalen Patenkklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C01B C01C C04B C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 100 45 428 A (MAX PLANCK GESELLSCHAFT) 28. März 2002 (2002-03-28) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	2-16
A	DE 198 17 680 A (BAYER AG) 28. Oktober 1999 (1999-10-28) ---	
X	EP 0 636 704 A (APPLIED MATERIALS INC) 1. Februar 1995 (1995-02-01) das ganze Dokument ---	1-3
X	US 2001/000146 A1 (TAMARU TSUYOSHI ET AL) 5. April 2001 (2001-04-05) das ganze Dokument ---	1
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *'A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *'E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *'L* Veröffentlichung, die pünktig ist, einen Prioritätsanspruch zweiteilhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *'O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Aussetzung oder andere Maßnahmen bezieht
- *'P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *'T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *'X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *'Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *'g* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
27. November 2003	12/12/2003
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Zalm, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHTInternationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/06853**C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 107 198 A (LIN WEI-FARN ET AL) 22. August 2000 (2000-08-22) das ganze Dokument ---	1
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199424 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E33, AN 1994-196873 XP002263014 & JP 06 135715 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP), 17. Mai 1994 (1994-05-17) Zusammenfassung -----	1-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/06853

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10045428	A	28-03-2002	DE AU WO EP	10045428 A1 9186501 A 0222522 A2 1324961 A2	28-03-2002 26-03-2002 21-03-2002 09-07-2003
DE 19817680	A	28-10-1999	DE	19817680 A1	28-10-1999
EP 0636704	A	01-02-1995	DE DE EP JP US	69421463 D1 69421463 T2 0636704 A1 7153707 A 5482739 A	09-12-1999 10-02-2000 01-02-1995 16-06-1995 09-01-1996
US 2001000146	A1	05-04-2001		KEINE	
US 6107198	A	22-08-2000		KEINE	
JP 6135715	A	17-05-1994		KEINE	